Б. А. КРЕНТСЕЛ ВӘ С. М. ЛОКТЕВ
(Москва шәһәри)

НЕФТДӘН КИМЯ МӘҺСУЛЛАРЫНЫН ИСТЕҺСАЛЫ

Чох гиймәтли хаммал нөвү олан нефтә сон заманлара кими, ялныз матор яначағы, ишыг үчүн ишләдилән керосин вә сүрткү яғлары алмаг үчүн бир мәнбә нәзәрилә бахылырды. Һазырда да нефтдән әксәрән белә энержи алмаг үчүн истифадә олунур. Атом энержиси кәшф олунунчая кими нефтин ән зәнкин вә әлверишли яначаг нөвү олдуғу нәзәрә алынарса, ишин белә олмасына тәәччүб эдилмәз.

Эйни заманда нефтин кимйәви тәркиби онун карбоһидрокенләриндән мүхтәлиф үзви бирләшмәләр истеһсал этмәйә имкан верир. Үзви кимянын чох вахт карбоһидрокенләр вә онларын төрәмәләри кимясы адландырылдығыны яда салаг.

Әсримизин 30-чу илләриндә хам нефтдән бир сыра үзви маддәләр алынмасынын илк просесләри сәнае мигясында һәята тәтбиг олунмушдур. О замандан э'тибарән нефтдән кимйәви маддәләр синтез эдән сәнае сүр'әтлә инкишафа башламышдыр. Бу сәнае, һазырда нефтин карбоһидрокен газларындан вә нефт фраксияларындан халг тәсәррүфатында, өлкә мүдафиәсиндә вә мәишәтдә бөйүк әһәмиййәти олан, йүзләрлә кимйәви мәһсуллар истеһсал эдир.

Нефтдән синтез эдилән бир чох кимйәви маддәләр маһиййәт э'тибарилә ени дейилдир, онлар даш көмүрдән вә кәнд тәсәррүфат хаммалларындан истеһсал олунур вә я олуна биләр.

Лакин бу мәһсуллара тәләбат о гәдәр чохдур ки, ялныз нефт кими бол хаммалдан истифадә олунмасы, сәнае үсулу илә кениш мигясда йүксәк кейфиййәтли вә учуз мәһсул нөвләри истеһсал этмәйә имкан верир.

АБШ-да ән чох инкишаф этмиш нефт-кимя сәнаеи вардыр. Орада 1955-чи илдә үзви мәһсулларын 80 %-ә яхын мигдары нефтдән истеһсал олунмушдур. Бүтүн кимя сәнаеи мәһсуллары ичәрисиндә нефт-кимя сәнаеинин пайына дүшән мигдар чәкисинә көрә 25 %, дәйәринә көрә исә 50 %-ә яхындыр.

ССРИ-дә нефтдән кимя мәһсулларынын истеһсалы кетдикчә артыр. Нефт карбоһидрокенләриндән сәнае мигясында бир сыра спиртләр, этилен оксиди вә онун төрәмәләри, йүксәк молекуллу яғ туршулары, окситуршулар вә бир чох башга кимя мәһсулларынын алынмасына башланылмышдыр.

Коммунист партиясынын XX гурултайы алтынчы бешилликдә тәбии нефт газларындан вә нефт мәһсулларындан бир хаммал кими истифадә олунмасыны кәскин сурәтдә артырмағы вә бу йол илә, этил спирти, асетон, глисерин, сабын, юючу васитәләр, әлиф яғы вә бир чох башга мәһсуллар истеһсалына сәрф олунан әрзаг дәнини, картофу, битки вә һейван яғларыны тамамилә әвәз этмәйи кимя вә нефт сәнаеләринә бир вәзифә олараг тапшырмышдыр.

Нефтдән кимйәви маддәләр синтези сәнаеинин хаммал базасы

Һазырда нефтин э'малы яначаг әһәмиййәтли мәһсуллар вә сүрткү яғлары бурахылмасына табе тутулур. Нефт сәнаеи халг тәсәррүфатына бензин, керосин, дизел яначағы, реактив яначағы, газан яначағы, сыхылмыш газлар, сүрткү яғлары, парафин, асфалт, битумлар вә саирә верир. Дүняда чыхарылан нефтин 98—99 %-и бу мәһсулларын истеһсал эдилмәсинә сәрф олунур (1955-чи илдә бүтүн дүняда 760 милйон тон нефт истеһсал олунмушду).

Яначаг үчүн ишләдилән нефт мәһсуллары нефти э'мал эдән заводларда истеһсал олунур. Бу заводларда чохлу техноложи просесләр тәтбиг олунур ки, онларын ичәрисиндә әсас ери нефтин билаваситә дестиләси, термик крекинг вә каталитик крекинг тутур.

Термик вә каталитик крекинг просесләриндә әлавә мәһсул олараг газ һалында олан карбоһидрокенләр (метан, этан, этилен, пропан, пропилен, бутанлар вә бутиленләр) алыныр.

Нефт э'мал эдән заводларда чыхан карбоһидрокен газлары нефт-кимя сәнаеи үчүн әсас хаммал мәнбәидир. Газ һалында алынан карбоһидрокенләрин чыхымы вә тәркиби башланғыч (илк) хаммал нөвүндән, просесин технолокиясындан, ишләдилән катализаторлардан вә саирәдән асылыдыр, адәтән бу чыхым чәки э'тибарилә көтүрүлән хаммалын 5—25 һиссәси гәдәр олур. Нефт дестиллатларынын деструктив э'малы адланан, йүксәк температурларда апарылан бә'зи хүсуси просесләрдә карбоһидрокен газларынын чыхымы көтүрүлмүш хаммалын 40—45 %-нә гәдәр чатыр.

Нефт э'малындан алынан карбоһидрокен газлары ичәрисиндә ән гиймәтли маддәләр доймамыш карбоһидрокенләрдир (этилен, пропилен, бутиленләр). Газ һалында олан олефинләрин кимјәви э'малы мүасир нефт-кимя сәнаеинин әсасыны тәшкил эдир. Нефт э'малы заманы алынан газлардан бу олефинләри айырыб чыхартмаг үчүн онлары маеләшдирир, сонра фраксиялы дестилә эдирләр, яхуд да адсорбсия үсулу илә айырырлар.

Крекинг просесләриндә газ һалында алынан олефинләрин чыхымы бөйүк олмадығы (хаммалын 5—15%-и гәдәр олдуғу) үчүн, онлары истеһсал этмәк мәгсәдилә хүсуси просесләр тәртиб олунмушдур. Бу просесләрдә хаммал вәзифәсини доймуш карбоһидрокенләр (этан, пропан, бутан) вә я мае фраксиялар (керосин, лигроин, соляр яғлары) көрүр.

Газ һалында олан парафинләри каталитик деһидролашдырмаг вә йүксәк температурда крекинг (пиролиз) этмәк васитәсилә мүвафиг олефинләрә чевирирләр.

C_2—C_4 олефинләринин күлли мигдары лигроин-керосин вә керосин-соляр фраксияларыны 600—700° температурда пиролиз этмәклә алыныр. Газ һалында олан карбоһидрокенләрин чыхымы 50—70 % олур, онларын ярысындан чохуну олефинләр тәшкил эдир. Пиролизин мае мәһсуллары демәк олар ки, ялныз ароматик карбоһидрокенләрдән (бензол, толуол, ксилоллар) ибарәт олур; бунлар да кимйәви э'мал үчүн гиймәтли хаммалдыр. Бундан башга нефт фраксияларында ароматик карбоһидрокенләри адсорбсия вә я дәгиг ректификасия васитәсилә чыхарырлар. Онлары һәмчинин парафин вә я нафтен карбоһидрокенләринин дар интервалларда алынан фраксияларыны ароматлашдырма просесләри йолу илә дә алырлар.

Нефтдән кимйәви маддәләр синтези үчүн хаммал олараг нефтин бә'зи мае фраксияларындан вә парафиндән, —молекулунда 16-дан 30-а гәдәр карбон атому олан йүксәкмолекуллу парафин карбоһидрокенләринин гарышығындан да истифадә олунур. Бә'зи ятагларын нефтинин йүксәк температурда гайнаян фраксияларыны дондурмаг вә я һәллэдичиләр васитәсилә экстрактыны (чөвһәрини) чәкмәклә парафин алырлар.

Нефтдән кимйәви маддәләр синтезинин әсас просесләри

Нефт карбоһидрокенләриндән чохлу мәһсул алынмасына бахмаяраг, онларын чоху, сайча нисбәтән аз олан әсас кимйәви просесләр васитәсилә синтез эдилир. Бу просесләр сырасына ашағыдакылар дахилдир:

1. **Деһидролашдырма**—башланғыч карбоһидрокендән һидрокен атомларынын гопарылмасы. Юхарыда көстәрилдийи кими, бу просес васитәсилә парафин карбоһидрокенләрини реаксияя даһа чох габил олан олефинләрә (этаны этиленә, бутаны бутиленә вә и. а.) чевирмәк олар. Бутан вә я бутилендән дивинилин алынмасы да бу реаксияя әсасланыр.

2. **Оксидләшдирмә**—карбоһидрокенләрә оксикенин билаваситә тә'сир этмәсилә оксикенли бирләшмәләрин: спиртләрин, алдеһидләрин, кетонларын, олефин оксидләринин әмәлә кәлмәси.

3. **Һидратасия** (һидратлашдырма)— доймамыш карбоһидрокенләрә су элементләринин бирләшдирилиб мүвафиг спиртләрин (этилендән этил спиртинин, пропилендән изопропил спиртинин) әмәлә кәтирилмәси.

4. **Полимерләшдирмә**—доймамыш карбоһидрокенләрин ики вә я даһа чох молекулунун бирләшдириләрәк, тәркиби эйни элементләрдән ибарәт, лакин молекул чәкиси бөйүк олан ени молекулларын әмәлә кәтирилмәси. Мәсәлән, пропилени полимерләшдирмәклә додесилен ($4C_3H_6 \longrightarrow C_{12}H_{24}$), этилени полимерләшдирмәклә—полиэтилен вә с. алыныр.

5. **Алкилләшдирмә**—кичик молекуллу олефин карбоһидрокенләринин парафин вә я ароматик карбоһидрокенләрлә гаршылыглы тә'сир нәтичәсиндә изопарафин вә я алкилароматик карбоһидрокенләрин әмәлә кәлмәси. Мәсәлән, бензолу э'тилен вә я пропиленлә алкилләшдирмә йолу илә этилбензол вә изопропилбензол алырлар.

6. **Хлорлашдырма**—хлорун өзү вә я бирләшмәләрилә тә'сир көстәрмәк йолу илә карбоһидрокен молекулуна хлор атомунун дахил эдилмәси. Хлороформун, карбон 4—хлоридин, этилхлоридин вә саирәнин алынмасы бу үсула әсасланыр.

7. **Нитролашдырма**—карбоһидрокенләрин нитрат туршусу вә я азот оксидләрилә гаршылыглы тә'сири нәтичәсиндә карбоһидрокенләрин нитротөрәмәләринин әмәлә кәлмәси.

Мүасир нефт-кимя сәнаеинин әсас мәһсуллары

Синтетик спиртләр

Нефт-кимя сәнаеи молекул чәкиси вә гурулушу мүхтәлиф олан чохлу алифатик спирт нөвләри верән сәнае саһәсидир.

Спиртләр синфинин ән мүһүм нүмайәндәси олан этил спиртини яхын заманлара кими сәнаедә ялныз тәркибиндә нишаста олан битки хаммалыны (картофу, тахылы вә с.) гычгыртмаг йолу илә алынырды.

Һазырда исә этил спиртини әксәрән нефт газларындан чыхарылан этилени һидратасия этмәклә алырлар:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$$

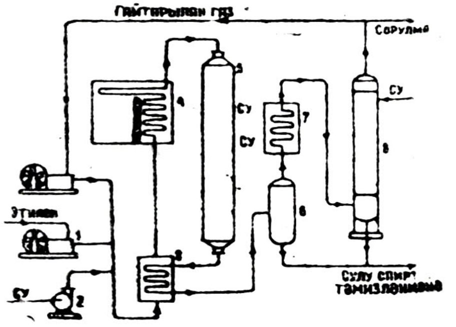
Истеһсалат шәраитиндә этилени ики үсул илә һидратлашдырыб этил спиртинә чевирирләр:

1) сулфат туршусу васитәсилә мае фазада һидратлашдырырлар (сулфат туршусу илә һидратлашдырма);

2) газ һалында олан этиленин, катализатор көмәйилә билаваситә су бухарлары илә реаксиясы (билаваситә һидратлашдырма).

Биринчи һалда этиленин 97—98 фаизи сулфат туршусу илә реаксияя кирәрәк аралыг бирләшмә—этилсулфат әмәлә кәтирир. Этилсулфат су тә'сирилә айрыланда этил спирти вә дурулашдырылмыш сулфат туршусу әмәлә кәлир. Бу туршу гатылашдырылмаг үчүн бухарлашдырылыр вә енидән истеһсалата гайтарылыр. Бу үсул илә 1 тон этилендән 1,2 тон этил спирти—ректификат алыныр.

Этиленин билаваситә су бухары илә реаксиясы, фосфат туршусу әсасында һазырланмыш катализаторун иштиракы илә, 250° температур вә 70 атмосфер тәзйигдә апарылыр (шәк. 1).



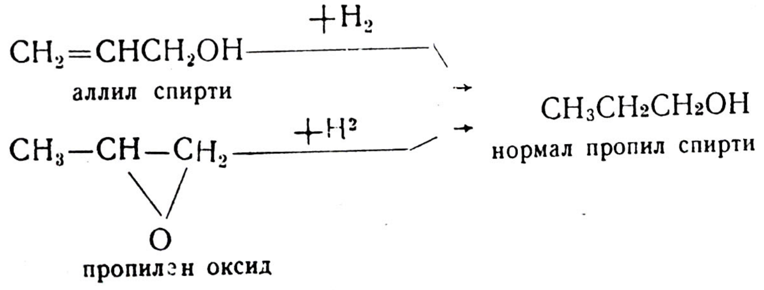
Шәк. 1. Этилени билаваситә һидратлашдырмагла этил спирти истеһсалынын схеми.

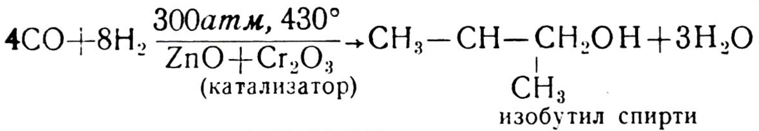
Этилен компрессор (1) илә сыхылыр вә насосла (2) басылан су илә гарышдырылыр. Гарышыг истиликдәйишәндән (3), гыздырычы печдән (4) кечирилдикдән сонра бухар-газ гарышығынын температуру 250—260°-йә чатыр вә реактора (5) дахил олур. Реактор ичинә бәрк катализатор ерләшдирилән ичибош сүтундур. Реаксияя кириб сонра реактордан чыхмыш гарышыг истиликдәйишәндә (3) вә союдучуда (7) союдулур. Аралыгдакы габ (6) сыхлашан спиртин сулу мәһлулуну айырмаг үчүндүр. 8-чи сүтунда газ ююлараг спирт бухарларындан тамамилә айрылыр. Этиленлә су бухары бир дәфә реактордан кечәндә этиленин ялныз 5 %-ә яхын бир һиссәси спиртә чеврилир. Буна көрә истеһсалат просесиндә этилендән мүмкүн гәдәр чох истифадә этмәк үчүн, сиркулясия компрессору (9) көмәйилә ону дәфәләрлә енидән реактордан кечирирләр.

Пропилени сулфат туршусу илә һидратлашдырмагла изопропил спирти $CH_3CH(OH)CH_3$ истеһсал эдирләр. Харичи мәтбуатда пропилени 200 *атм* гәдәр тәзйиг вә 200—250° температурда билаваситә каталитик үсулла һидратлашдырма гурғуларынын лайиһәләри һаггында мә'лумат вардыр. Изопропил спирти бир чох һалларда этил спиртини әвәз эдә биләр вә бә'зи кимйәви мәһсуллары, әсасән асетон $CH_3.CO.CH_3$ алмаг үчүн хаммал вәзифәсини көрүр.

Сулфат туршусу илә һидратлашдырма үсулундан истифадә эдәрәк нормал бутиленләрдән — икили бутил спирти $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$, изобутилендән—үчлү бутил спирти $(CH_3)_3C(OH)$ да алырлар.

Истәр сулфат туршусу васитәсилә, истәрсә дә билаваситә һидратлашдырмагла карбон атомларынын сайы икидән артыг олан (йә'ни этил спиртиндән чох карбону олан) бирли спирт алмаг мүмкүн олмамышдыр. Бу, В. В. Марковниковун мәшһур гайдасы илә тә'йин эдилән, доймамыш карбоһидрокенләрә һидроксил групларынын бирләшдирилмәсиндә олан мүәййән гайда илә изаһ эдилир. Эйни заманда бир сыра тәтбиг саһәләри үчүн әксәрән бирли спиртләр тәләб олунур. Буна көрә сәнае мигясында бирли спиртләр истеһсал этмәк үчүн хүсуси үсуллар тәртиб олунмушдур. Мәсәлән, нормал пропил спирти аллил спиртини вә я пропилен оксидини һидролашдырмагла, бирли изобутил спирти—карбон 2—оксидлә һидрокени бирләшдирмәклә, бир сыра бирли спиртләр—мүвафиг алкилхлоридләри һидролиз этмәклә алыныр вә и. а. Мәсәлән:





$$4CO+8H_2 \xrightarrow[ZnO+Cr_2O_3]{300\,атм,\ 430^\circ} CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH+3H_2O$$

(катализатор)

изобутил спирти

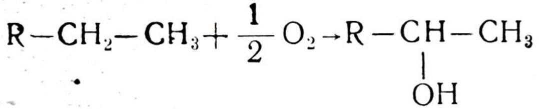
$$\underset{\text{амил-хлорид}}{C_5H_{11}Cl} \xrightarrow{140^\circ,\ NaOH} \underset{\text{амил спирти}}{C_5H_{11}OH}+NaCl$$

Спирт (бирли вә икили) истеһсалынын бөйүк кәләчәйи олан үсулларындан бири яхын заманда сәнае мигясында һәята кечирилмиш олан, нефт карбоһидрокенләринин оксидләшдирилмәсидир.

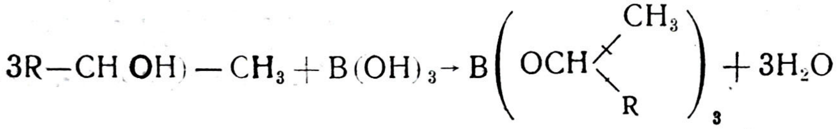
Тәбии газын пропан-бутан фраксиясынын 60 атм тәзйиг алтында оксидләшдирилмәсиндән спиртләрин вә башга оксикенли бирләшмәләрин гарышығы алыныр.

ССРИ ЭА-нын нефт Институтунда проф. А. Н. Башкиров өз әмәкдашлары илә бирликдә, парафин карбоһидрокенләрини билаваситә оксидләшдирмәклә йүксәк молекуллу алифатик спиртләр алынмасы үчүн орижинал просес тәртиб этмишдир. Парафин карбоһидрокенләри борат туршусу иштиракы илә 165—170° температурда һаванын тә'сирилә оксидләшдирилир. Борат туршусу әмәлә кәлән спиртләрлә реаксияя кирәрәк, онлары оксидләшдириб борат туршусунун эфирләринә чевирир вә бунунла да спиртләри бундан артыг оксидләшмәкдән горуюр. Спиртләри чыхартмаг үчүн боратлары реаксияда иштирак эдән гарышыглардан айырыб, сонра гайнар су тә'сирилә парчалайырлар.

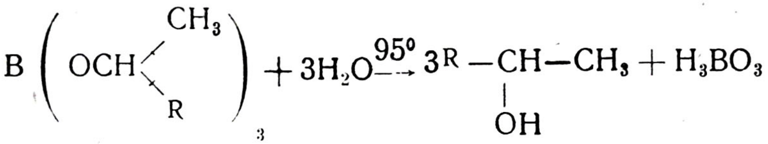
Просесин кедишини садәләшдирилмиш һалда белә тәнликләрлә ифадә этмәк олар:



$$R-CH_2-CH_3+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow R-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$



$$3R-CH(OH)-CH_3+B(OH)_3 \rightarrow B\left(OCH\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{R}\right)_3+3H_2O$$

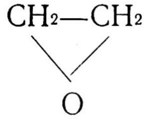


$$B\left(OCH\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{R}\right)_3+3H_2O \xrightarrow{95^0} 3R-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3+H_3BO_3$$

Спиртләрлә янашы олараг дикәр оксикенли бирләшмәләрин: алдеһидләр, кетонлар, эфирләр, туршулар вә саирәнин дә чүз'и мигдарлары әмәлә кәлир. Бурада әсас истигамәт молекулунда, көтүрүлмүш карбоһидрокенин молекулунда олдуғу сайда карбон атому олан спиртләрин әмәлә кәлмәсидир. Лакин әсасән кәнардакы карбон атомлары гопмагла карбон зәнчири гырылан оксидләшмә реаксиялары да кедир.

Башкировун үсулу илә алынмыш йүксәк молекуллу спиртләрдән чох эффектли ючу васитәләр, һәмчинин көпүклү одсөндүрәнләр, флотасия акентләри, сүрткү яғларына гатмалар вә с. һазырламаг үчүн истифадә олуна биләр. Белә синтетик спиртләрин 1 тону халг тәсәррүфатында 4 тон тәбии яғлары әвәз эдир.

Этилен вә пропилен оксидләри

Йүксәк реаксия габилиййәтинә малик олан этилен оксидинин  техникада чох бөйүк әһәмиййәти вардыр, чүнки бир чох мүһүм кимйәви маддәләр: этиленгликол вә онун эфирләри, этаноламинләр, фенил-этил спирти (синтетик күл яғы), диоксан, акрилонитрил, ючу васитәләр вә бир чох башга шейләр истеһсал этмәк үчүн әсас хаммалдыр.

АБШ-да этилен оксиди истеһсал этмәк үчүн һәр ил 500.000 тона яхын этилен сәрф олунур, һәм дә истеһсал олунмуш этилен оксидинин 70 %-дән этиленгликол алыныр.

Этилен оксиди сәнаедә ики үсул илә алыныр:

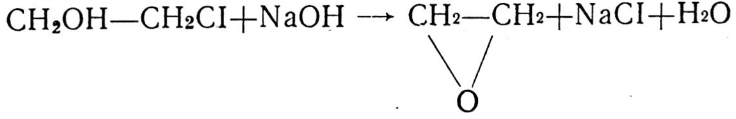
1) этилен, хлор вә судан алыныр (бу заман аралыг мәһсулу олараг этиленхлорһидрин $CH_2OH{-}CH_2Cl$ әмәлә кәлир);

2) этилени билаваситә оксидләшдирмәклә алыныр.

Биринчи үсулдан истифадә эдилдикдә этиленә әввәлчә һипохлорит туршусу бирләшдирилир (бу туршу исә хлорун су илә гаршылыглы тә'сириндән алыныр):

$$CH_2{=}CH_2+HOCl \rightarrow \underset{\text{этиленхлорһидрин.}}{CH_2OH{-}CH_2Cl}$$

Сонра гәләви тә'сирилә этилен оксиди алыныр:



$$CH_2OH{-}CH_2Cl+NaOH \rightarrow CH_2{-}CH_2(-O-)+NaCl+H_2O$$

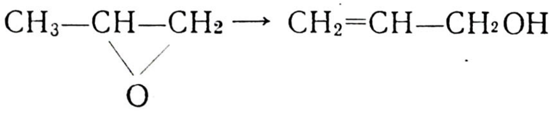
Бу просесдә этилен оксидинин чыхымы йүксәк олур вә һәтта тәркибиндә 5 %-дән дә аз этилен олан газлар гарышығындан истифадә олунмасына имкан верир.

Сәнаедә ялныз сон заманлар тәтбиг олунмаға башланмыш этиленин билаваситә оксидләшдирилмәси реаксиясы, карборунд үзәринә чөкдүрүлмүш күмүш катализатор иштиракилә

270—290° температурда апарылыр. Просес сон дәрәчә экзотермикдир. Бу, онун һәята кечирилмәсини мүрәккәбләшдирир, чүнки температур артырыланда этилен оксидинин чыхымы азалыр. Бу просес игтисади чәһәтдән этиленхлорһидрин үсулундан кери галмыр, ондан чох садәдир, лакин чох тәмиз этилен тәләб эдир.

Пропилен оксиди пропилен, хлор вә судан алыныр, чүнки пропиленин билаваситә оксидләшдирилмәси, әлавә мәһсулларын әмәлә кәлмәси нәтичәсиндә чох мүрәккәбләшир.

Пропилен оксидинин бир сыра реаксияларындан, онун техникада изомерләшдирилиб аллил спиртинә чеврилмәсини гейд эдәк:



$$CH_3—CH—CH_2 \rightarrow CH_2{=}CH—CH_2OH$$

Аллил спирти исә әсас э'тибарилә пластик күтләләр вә синтетик глисерин истеһсалына сәрф олунур. Аллил спиртиндән практик истифадә олунмасы илдән-илә артыр.

Үзви туршулар

Нефт хаммалындан бир сыра үзви туршулар истеһсал олунур.

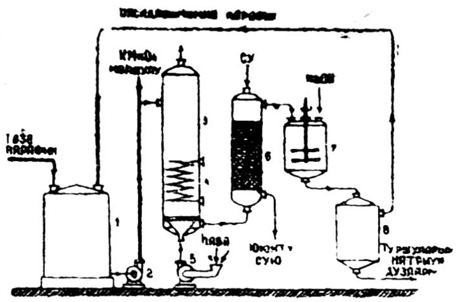
Чох мүһүм үзви туршу олан асетат (сиркә) туршусу инди ялныз, аралыг мәһсулу асеталдеһид олмагла асетилендән вә я этил спиртиндән дейил, доймуш C_3—C_4 карбоһидрокенләрини оксидләшдирмәклә дә алыныр.

Һазырда АБШ-да бутаны оксидләшдирмәклә илдә 35.000 тон асетат туршусу истеһсал эдән завод ишләйир. Бутан 100 атмосферә яхын тәзйигдә вә 300°-йә яхын температурда һава тә'сирилә оксидләшдирилир. Оксидләшмә мәһсулларындан ибарәт гатышыг союдулдугдан сонра дестилә этмәк, экстрактыны чәкмәк вә адсорбсия васитәсилә компонентләринә айрылыр. Просес заманы асетат туршусундан әлавә пропион вә валериан туршулары, метанол, асетон да әмәлә кәлир.

C_1-дән C_{20}-йә гәдәр бир сыра үзви туршулар сәнае мигясында нефт парафинләрини оксидләшдирмәклә алыныр.

Парафинин туршуя оксидләшдирилмәси (шәк. 2) хейли садә технолоҗи просесдир.

Тәмизләнмиш парафин чәндән (1) әридилмиш һалда насос (2) васитәсилә реаксия сүтунуна (3) басылыр. Бу сүтун, коррозияя уғрамамаг үчүн алүмин әринтисиндән вә я хүсуси тәркибли поладдан гайрылыр. Сүтуна зәиф $KMnO_4$ мәһлулу дахил эдилир; бу мәһлул хүсуси нөв оксидләшдиричи катализатор ролу ойнайыр. Гыврым борудан (4) кечән су бухары васитәсилә парафин 100°-ә гәдәр гыздырылыр. Сонра һавабасан насос (5) васитәсилә сүтундан (3) 20—30 саат әрзиндә шиддәтли һава ахымы кечирилир. Парафинин температуру 105—110° даирәсиндә сахланылыр. Температур йүксәлмәйә башлаянда гыврым боруя (4) союг һава басылыр. Парафин карбоһидрокенләринин тәхминән 30 %-и туршуя чевриләндә оксидләшдирмә даяндырылыр.



Шәк. 2. Парафинин яғ туршуларына оксидләшдирилмәси схеми.

Оксидләшмиш парафин юма сүтунунда (6) су илә юулараг карбон атомлары аз олан үзви туршулардан тәмизләнир. Ичиндә гарышдырычысы олан апаратда (7) алынмыш туршулар гәләви вә я сода мәһлулу илә нейтраллашдырылыр. Нәтичәдә яғ туршуларынын натриум дузлары әмәлә кәлир. Бунлар 8-чи апаратда оксидләшмәмиш парафиндән айрылыр вә бу парафин енидән оксидләшдирилмәйә көндәрилир. Йүксәкмолекуллу яғ туршуларынын натриум дузлары (сабынлар) яғ туршуларынын гарышығыны алмаг үчүн э'мал эдилир.

1 тон парафиндән 900 *кг*-а яхын үзви туршулар алыныр ки, бунлар фраксиялар үзрә тәгрибән белә бөлүнүр:
C_1—C_4 9%, C_5—C_6 4%, C_7—C_9 10%, C_{10}—C_{20} 60%, C_{20}-дән юхары 17%.

Синтетик яғ туршулары ән мүхтәлиф мәгсәдләр үчүн ишләдилир; бунлардан әсасән палтар вә әл-үз сабыны, зәриф юючу васитәләр, пәрдәчик әмәлә кәтирән маддәләр, йә'ни бу вахта кими битки вә һейван яғларындан алынан бир сыра мәһсуллар истеһсал олунур. Бир тон белә синтетик яғ туршулары практик олараг тәбии яғларын бир тонуну әвәз эдир.

Карбоһидрокенләрин туршуларадәк оксидләшдирилмәси мүрәккәб вә чох мәрһәләли просесдир ки, бунун аралыг мәһсуллары һидропероксидләр, алдеһидләр, кетонлар, спиртләрдир. Әкәр оксидләшдирмә просеси нәзарәтсиз бурахылса, о гәдәр мүрәккәб гарышыг әмәлә кәләр ки, ондан истифадә этмәк, бәлкә дә мүмкүн олмаз. Әксинә просесин тәнзим едилмәси експәрән бирләшмәләрин мүәййән бир синфини алмаға имкан верир. Мәһз белә шәраит вә катализатор сечмәклә оксидләшмә просесини карбон туршулары стадиясында сахламаг мүмкүн олур. Юхарыда тәсвир олунмуш йүксәкмолекуллу яғлы спиртләр алынмасы просеси оксидләшмә просесинин идарә олунмасы үзәриндә әсасланмышдыр. Борат туршусу әлавә етмәклә оксидләшмәни спирт стадиясында сахлайырлар, бу заман әмәлә кәлән спиртләр борат туршусу васитәсилә, оксидләшмәйә гаршы давамлы ефирләрә чеврилир.

Патент әдәбиййатында олефинләрдән, карбоон 2—оксиддән вә су бухарындан үзви туршуларын синтези дәфәләрлә тәсвир олунмушдур:

$$R—CH=CH_2+CO+H_2O \rightarrow R—CH_2—CH_2COOH$$

Лакин ялныз 1955-чи илдә алман алими Г. Кох ефектли катализатор вә һәмин просеси апармаг шәраитини тапмаға мүвәффәг олду. Комплекс катализатор $H_2SO_4—BF_3$ иштиракилә олефинләрдән (пропилен, бутилен вә с.), СО вә H_2O-дан үзви туршуларын әмәлә кәлмәси реаксиясы 20—100 *атм* тәзйиг вә 0—30° температурда йүксәк чыхым верир.

Карбоһидрокенләрин һалокенли төрәмәләри

Карбоһидрокенләрин һалокенли төрәмәләри (әксәрән хлорлу төрәмәләр) мүһүм сәнае мәһсуллары сырасына дахилдир, техника вә мәишәтин мүхтәлиф саһәләриндә чохдан кениш тәтбиг олунур.

Карбоһидрокенләрин хлорлу төрәмәләри сырасында мүһүм ерләрдән бирини метанын хлорлу төрәмәләри тутур. Әдәбиййатда сафлығы 99% олан метанын сәнае мигясында хлорлашдырылмасы просеси тәсвир олунмушдур. Просесдә температур 350—370°, тәзйиг бир атмосфердән азча чох, метан илә хлор арасындакы нисбәт 1:2 көтүрүлүр. Реаксия нәтичәсиндә 58% метил-хлорид, 29% метилен-хлорид, 10% хлороформ вә 3% карбон 4—хлорид олан гарышыг әмәлә кәлир.

Метанын хлорлашдырылмасы просесиндә пемза үзәринә чөкдүрүлмүш мис 1—хлориддән ибарәт катализатор тәтбиг едилмәси метил-хлорид чыхымыны 80 фаизә чатдырмаг имканы верир.

Метанын бүтүн хлорлу төрәмәсиндән хүсусән пий вә яғларын, мумларын, парафинин вә зифтләрин яхшы һәлләдичиләри кими истифадә олунур. Башга һәлләдичиләрә нисбәтән бу

һәлләдичиләрин үстүнлүйү дестилә вә я бә'зи һалларда сүзмәк васитәсилә онлары екстрактлардан садә йолла вә асан айырмағын мүмкүн олмасыдыр. Метил-хлорид метилселлүлоза вә силиконлар алмаг үчүн, һәмчинин союдучу васитә кими; метилен-хлорид—пластик күтләләр вә давачат истеһсал етмәк үчүн; хлороформ—кейләшдиричи васитә вә пенисиллин истеһсалында бир һәлләдичи кими ишләдилир; карбон 4—хлорид фреонларын (метанын флүорлу-хлорлу төрәмәләри) синтезиндә башланғыч маддә, ефектли союдучу васитә вәзифәси көрүр, һәмчинин янғынын сөндүрүлмәсиндә ишләдилир.

Метилен-хлориддән $6CH_2CI_2+3Br_2+2AI \rightarrow 6CH_2CIBr+$ $+2AICI_3$ реаксиясы васитәсилә хлорбромметан алыныр; бу маддә янғынлары сөндүрмәк үчүн идеал васитәдир (зәһәрли дейил, бухарларынын еластикиййәти аздыр, ачыг габларда сахланыла биләр вә и. а.)

300°-дән йүксәк температурда етаны хлорлашдырмагла етил-хлорид C_2H_5CI алыныр ки, бу да тетраетилгургушун вә етилселлүлоза алмаг үчүн ярым мәһсул вәзифәси көрүр. Етаны хлорлашдыранда етил-хлоридлә бир вахтда бир гәдәр дихлор етан $C_2H_4CI_2$ әмәлә кәлир.

Етанын хлорлашдырылмасы илә етиленин һидрохлорлашдырылмасынын бирләшдирилмиш просеси дә гейд олунмаға дәйәр. Етан илә хлорун нисбәти 3:1 кими көтүрүлмәк шәртилә етанла етилән гарышығына 300° температурда хлорла тә'сир едирләр. Бу заман ялныз етан реаксияя кириб, етил-хлорид вә һидрокен-хлорид әмәлә кәтирир. Сонра башга реакторда металларын һалокенид дузлары иштиракилә һидрокен-хлорид етиленлә реаксияя кирәрәк, енә дә етил-хлорид әмәлә кәтирир.

Нефт дестиллатларынын пентан фраксиясыны вә я газ һалында бензини хлорлашдырма амил-хлоридләри истеһсал етмәк үсулудур. Бунларын сабынлашдырылмасындан исә амил спиртләри алыныр.

Етилендән сәнае мигясында етил-хлорид, етилен-хлорид (дихлор етан) вә етилен-бромид (дибромэтан) истеһсал олунур. Бүтүн бу мәһсуллар әсасән тетраетилгургушун һазырланмасына сәрф олунур.

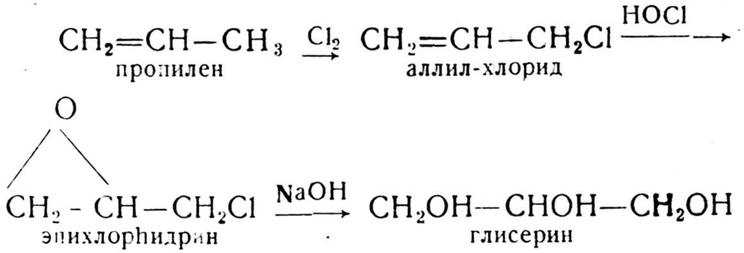
Пемза үзәриндә 500—600° температурда етилен-хлоридин пиролизиндән винил-хлорид алыныр:

$$CH_2Cl—CH_2CI \rightarrow CH_2=CHCI+HCI$$

Винил-хлоридин полимерләри (полихлорвинил пластик күтләләри) учуз, янмаян, асан е'мал олунан вә кимйәви давамлылығы йүксәк олдуғуна көрә техника вә мәишәт шейләри һазырламаг үчүн кениш истифадә олунур. Бунлардан алынан техники мә’мулат сырасына борулар, габлар, арагатлар, кабел изолясиясы, бә’зи машын деталлары; мәишәт шейләри сырасына исә су кечирмәйән парчалар, көнү әвәз эдән мә’мулат, галантерея мә’мулаты дахилдир.

Пропиленин хлорлашдырылыб аллил-хлоридин алынмасы сәнаедә истифадә олунур. Аллил-хлорид исә синтетик глисерин, аллил спирти, мүхтәлиф полимерләр алмаг үчүн хаммалдыр. Пропилен 400—500° температурда хлорлашдырылыр; бу заман пропилен артыг көтүрүлүр. Пропиленин хлорлашдырылмасынын әлавә мәһсулларындан—дихлорпропан вә 1,3—дихлорпропилендән кәнд тәсәррүфат биткиләринин зәрәрверичиләрини мәһв этмәк үчүн истифадә олунур.

Пропилендән глисеринин синтезини ашағыдакы схемләрлә тәсәввүр этмәк олар:



$$\underset{\text{пропилен}}{CH_2{=}CH{-}CH_3} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{аллил-хлорид}}{CH_2{=}CH{-}CH_2Cl} \xrightarrow{HOCl}$$

$$\underset{\text{эпихлорһидрин}}{CH_2{-}CH{-}CH_2Cl} \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{глисерин}}{CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH}$$

Сәнаедә синтетик глисериндән истифадә олунмасы, һазырда глисерин алмаг үчүн сәрф олунан яғларын хейли мигдарына гәнаәт эдилмәси имканы верир.

Карбоһидрокенләрин флуорлу төрәмәләри кетдикчә даһа кениш тәтбиг олунмаға башлайыр; буна көрә дә бирләшмәләрин һәмин синфинин бир сыра нүмайәндәләринин (тетрафлуорэтилен $CF_2{=}CF_2$, перфлуорһексан C_6F_{14} вә с.) сәнае мигясында истеһсалына башланмышдыр.

Тетрафлуорэтиленин тефлон адланан полимери $(CF_2{=}CF_2)_n$ 350°-ә гәдәр температура дөзүр вә хлорид-нитрат туршулары гарышығы да дахил олмагла, эн күчлү кимйәви реакентләрин тә’сирилә парчаланмыр. Инди тефлондан кимя сәнаеи, электрокимя сәнаеи вә башга сәнае саһәләри үчүн бир чох мә’мулат һазырланыр.

Бә’зи флуорлу карбоһидрокенләр сүрткү яғлары кими чох ярарлыдыр.

Нитропарафинләр

Сон илләр сәнае мигясында истеһсал олунан мәһсуллар сырасына нитропарафинләр дә дахил олмушдур.

Нитропарафинләр бухар фазасында парафин карбоһидрокенләрини нитрат туршусу илә нитролашдырмаг йолу илә истеһсал олунур:

$$C_3H_8+HNO_3 \longrightarrow C_3H_7NO_2+H_2O$$

Просес 430—480° температурда апарылыр. Бу үсул илә нитрометан CH_3NO_2, нитроэтан $C_2H_5NO_2$, нитропропан $C_3H_7NO_2$, нитробутан $C_4H_9NO_2$ вә с. алыныр. Тәчрүбә гурғуларында парафинләр азот оксидләри васитәсилә нитролашдырылыр. Нитропарафинләр бир чох үзви маддәләрин көзәл һәллэдичиләридир.

Нитропарафинләрин кимйәви э’малынын бөйүк кәләчәйи вардыр. Никел катализатору иштиракилә нитропарафинләри каталитик һидролашдырмаг васитәсилә сәнаедә яғлы сыра аминләри (метиламин вә с.) алынмасы артыг һәята кечирилир.

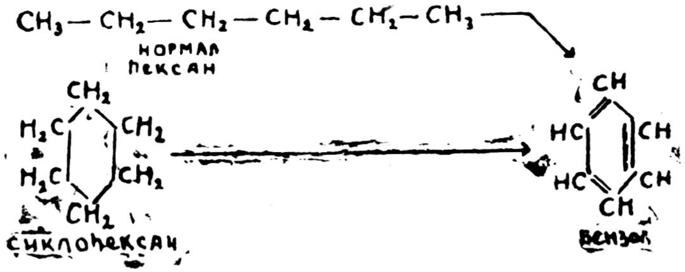
Сиклоһексанын нитролашдырылмасы хүсуси диггәтә лайигдир. Нитросиклоһексанын алынмасы вә онун сонра э’мал олунмасы капролактам адланан маддәни синтез этмәйә имкан верир. Капролактам исә, гадын вә киши чораблары, парчалар, балыг торлары вә саир шейләр һазырламаг ишиндә мүвәффәгиййәтлә тәтбиг олунан синтетик лиф «капрон» һазырламаг үчүн ишләдилир.

Ароматик карбоһидрокенләр

Нефт-кимя сәнаеи ароматик карбоһидрокенләр истеһсал эдән мүһүм сәнае саһәсинә чеврилир. Нефт хаммалындан сәнае мигясында бензол, толуол, ксилоллар, изопропилбензол, додесилбензол вә саирә алыныр. АБШ-да бензолун иллик истеһсалынын ярысы нефтдән алыныр.

Бензол, толуол вә ксилолу нефтдән дар интервалда алынан C_6—C_8 карбоһидрокенләринә уйғун фраксиялары платин катализатор иштиракилә 500° температур вә 50 *атм* тәзйигдә, яхуд да молибден вә алүминиум оксидләриндән ибарәт катализатор үзәриндә 500—550° температур вә 70 *атм* тәзйигдә каталитик ароматлашдырма йолу илә алырлар.

Бензолун әмәлә кәлмәсини белә схемләрлә тәсәввүр этмәк олар:



Ағыр нефт фраксияларыны мис вә я дәмир катализаторлар үзәриндә 630—680°-дә крекинг этмәклә сәнае мигясында ароматик карбоһидрокенләрин алынмасы просеси мә'лумдур.

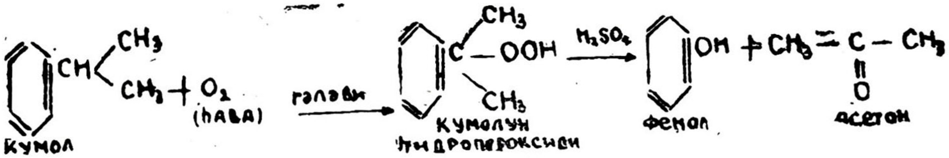
Алынмыш ароматлашдырылмыш мәһсуллардан бензол, толуол вә ксилоллары, сон илләрдә тәртиб олунмуш хүсуси үсуллар (экстрактив вә азеотроп дестилә, селектив адсорбсия вә с.) васитәсилә айырырлар. Бензолдан стирол, фенол, анилин, һексахлор-сиклоһексан, малеин туршусунун анһидриди, найлон, пластик күтләләр вә саирә алыныр. Толуолдан—тринитротолуол, винилтолуол вә с. истеһсал олунур.

Ортоксилолу оксидләшдириб фтал туршусуна вә я онун анһидридинә чевирирләр. SiO_2 үзәринә чөкдүрүлмүш ванадиум оксидиндән ибарәт катализатор иштиракилә 350—450° температурда о-ксилолун һава васитәсилә оксидләшдирилмәсиндән фтал туршусу алыныр. 540°-дән йүксәк температурда фтал анһидриди әмәлә кәлир. Фтал туршусу вә онун анһидриди алкид (полиэфир) зифтләри һазырламаг үчүн хаммалдыр. Бу зифтләр исә гиймәтли лаклар, өртүчү васитәләр, битишдиричи материаллар вә саирә истеһсалында кениш тәтбиг олунур. Параксилолдан инди терефтал туршусу алмаг үчүн истифадә олунур. Бу туршу исә, ипәк, памбыг вә юн парчалары мүвәффәгиййәтлә әвәз эдән, ени синтетик лифләр—дакрон вә терилин алмаг үчүн әсас хаммалдыр.

Бензолу этиленлә алкилләшдирмәклә этилбензол алырлар. Сәнае үсулларындан бири бензолу мае фазасында $AlCl_3$ иштиракилә нормал тәзйиг вә 90—100° температурда этиленлә алкилләшдирмәкдән ибарәтдир. Сон илләрдә бензолун бухар фазасында, алүмосиликатлара вә я кизелгура һопдурулмуш H_3PO_4 иштиракилә, 20—60 *атм* тәзйиг вә 200—325° температурда олефинләрлә алкилләшдирилмәси кет-кедә даһа чох яйылмаға башлайыр.

Бу үсул илә этилбензолдан әлавә изопропилбензолун (кумолун) әсас күтләси алыныр. Бензолун мае фазада 35—40° температур, 10—11 *атм* мәзйиг алтында 90 фаизли H_2SO_4 иштиракилә, пропиленлә алкилләшдирилмәси дә тәтбиг олунур.

Изопропилбензол әсасында эйни заманда фенол вә асетон истеһсал олунмасы чох мүһүм сәнае просесидир. Бу, игтисади чәһәтдән әлверишли вә сәмәрәли кимйәви просесин кедиши ашағыдакы тәнликләрлә көстәрилә биләр:



Бензолу H_2SO_4 вә я HF иштиракилә йүксәк молекуллу олефинләрлә (додесилен—$C_{12}H_{24}$ вә с.) алкилләшдирирләр. Керосин фраксияларындан алынан йүксәк молекуллу моноалкилхлоридләрлә алкилләшдирилмәси дә тәтбиг олунур.

Алынмыш йүксәкмолекуллу алкилбензоллар синтетик юючу васитәләр истеһсалына сәрф олунур.

Синтетик каучук истеһсалына сәрф олунан доймамыш карбоһидрокенләр

Бүтүн синтетик каучукун 80%-ни истеһсал этмәк үчүн әсас хаммал олан, ики икигат рабитәли доймамыш карбоһидрокен—бутадиен 1,3 һазырда ялныз этил спиртиндән дейил, каталитик деһидролашдырма реаксиясы көмәйилә билаваситә нефт газларынын бутанындан вә я бутилениндән истеһсал олунур:

$$\begin{aligned} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 &\xrightarrow{-2H_2} CH_2= \\ CH_3-CH_2-CH=CH_2-H_2 &\xrightarrow{-H_2} \\ &=CH-CH=CH_2 \end{aligned}$$

Бутилендән бутадиенин алынмасы просеси ән чох яйылмышдыр. Бу просесдә бутиленлә су бухары гарышығы (1:15) 650—700° температурда сүр'әтлә катализатор үзәриндән кечирилир. Катализаторун тәркибинә MgO, Fe_2O_3, Cu вә K_2CO_3 дахил олур. Реаксияя кирмиш гарышыг сүр'әтлә союдулур вә дестилә эдилир. АБШ-да олан бутилендән бутадиен истеһсал эдән заводларын иллик мәһсулдарлығы 100.000 тона гәдәрдир.

Синтетик каучук (СК) истеһсал этмәк үчүн мүһүм олан ики дикәр карбоһидрокен—изопрен вә стирол да нефт хаммалындан алыныр. Изопрен изопентаны 650°-дә каталитик деһидролашдырма йолу илә; стирол исә—су бухары иштиракилә дәмир 3—оксид вә я алүминиум-оксид үзәриндә 620—650°-дә этиленбензолу деһидролашдырма васитәсилә алыныр. Йүксәк кимйәви давамлылыг вә көзәл диэлектрик хассәләри, стирол полимерләринин тәтбиги үчүн бөйүк имкан ярадыр.

Полиэтилен вә полиизобутилен

Газ һалында олан доймамыш карбоһидрокенләрин полимерләшдирилмәси чохдан нефт сәнаеиндә полимер-бензинләр адланан маддәләри истеһсал этмәк үчүн тәтбиг олунур.

Һаванын вә я пероксидләрин чүз'и мигдарынын (изинин) иштиракилә 180—200° температурда вә 1000—2000 *атм* тәзйиг алтында этилени полимерләшдирмәклә онун полимерләрини (полиэтилен) алырлар. Этиленин алчагмолекуллу полимерләри мум вә я парафинә охшайыр вә политур, мүшамбә кағазы, картон мә'мулаты, көн әвәзиндә ишләдилән материаллар, мәтбәә бояғы вә с. истеһсалына сәрф олунур. Этиленин йүксәкмолекуллу полимерләриндә бир чох гиймәтли хассәләр (давамлылыг, көзәл диэлектрик хассәси, шәффафлыг, йүнкүллүк, эластиклик, гоху вә дадын олмамасы, асан э'мал олуна билмәк вә с.) вардыр. Бу хассәләри сайәсиндә онлар чох кениш тәтбиг саһәси тапмышдыр (кабелләр истеһсалында, радиолокасия гурғуларында, электрон апаратларында, бору кәмәрләриндә, күчлү кимйәви маддәләрин тә'сиринә давамлы габлар, пробка вә с. истеһсалында ишләдилир).

1955-чи илдә әдәбиййатда алман алими К. Сиглерин ишләри нәшр олунмушду. О, катализатор олараг металлы үзви бирләшмә—триэтилалүминиум иштиракилә, ади атмосфер тәзйигиндә этилени полимерләшдирмәк васитәсилә полиэтилен синтез этмәйин, принсип э'тибарилә ени үсулуну тәртиб этмишдир. Бу просес белә тәнликлә ифадә олунур:

$$nC_2H_4 \xrightarrow{60—70°} H(C_2H_4)_{n-1} —CH=CH_2$$

Алынмыш полимерләрин молекул чәкиси 40.000-дән 200.000-дәк олур. Тәсвир олунан просес үчүн катализатор бромэтил (вә я хроэтил) вә метал натриум көмәйилә алыныр. Сиглерин сон заманлар вердийи мә'луматына көрә катализатору билаваситә синтез этмәк үсулу тәртиб олунмушдур; эһтимал ки, бу үсул этиленин алүминиум-һидриди илә гаршылыглы тә'сириндән ибарәтдир:

$$AlH_3+3C_2H_4 \rightarrow Al(C_2H_5)_3$$

Изобутилени сифирдән 80—100° ашағы температурда, алүминиум-хлорид вә бор-флуорид иштиракилә полимерләшдирмәклә, полиизобутилен ады илә мә'лум олан, каучука охшар полимер алырлар. Бу полимердә бир сыра гиймәтли хассәләр (кимйәви маддәләрин тә'сиринә чох давамлылыг, ә'ла диэлектрик хассәси, гоху вә дадын олмамасы) вардыр, буна көрә дә кабелләрин изолясиясы үчүн, мүхтәлиф материаллары өртмәк үчүн интигал гайышлары, арагатлар вә с. һазырламаг үчүн ишләдилир.

Юхарыда гейд олунмуш гыса обзор һеч дә нефтдән кимйәви маддәләр синтезинин бүтүн мүмкүн олан просес вә мәһсулларыны көстәрмир.

Бундан башга биз бир сыра просесләри гәсдән көстәрмәдик вә я гыса тәсвир этдик, чүнки онлар «Химия вә школе» журналынын сәһифәләриндә ирәличәдән ишыгландырылмышдыр.

Буну да гейд этмәк олар ки, нефтин кимйәви э'малы йүксәк сәвиййәйә чатмасына бахмаяраг, һәлә өз инкишафынын башланғыч мәрһәләсиндәдир. Атом энержисинин кәшфи вә ондан истифадә олунмасы инсанлара нәһәнк вә түкәнмәз энержи мәнбәи верир. Бунунла әлагәдар олараг нефтдән энержи мәнбәи кими истифадә олунмасыны азалтмаг вә нефт карбоһидрокенләриндән йүксәк гиймәтли кимйәви маддәләр истеһсалыны кенишләндирмәк имканы яраныр. Нефтдән, ирәличәдән нәзәрдә тутулмуш тәркиб вә хассәләрә малик, зәрури үзви маддәләр, о чүмләдән, һәлә бу вахта кими тәбиәтин монополиясында олуб, анчаг тәбиәтдә истеһсал олунан маддәләри (яғлар, карбоһидратлар, зүлаллар, витаминләр вә с.) дә күлли мигдарда алмаг үчүн сонсуз имкан яраныр.

«Химия в школе» журналы, 1956, № 4.